

(11)Publication number : 61-093944

(43) Date of publication of application: 12.05.1986

(51)Int.CI.

G01N 27/12

(21)Application number: 59-215044

(71)Applicant: NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing:

13.10.1984

(72)Inventor: TAKAMI AKIO

MATCHIDA T

MATSUURA TOSHITAKA

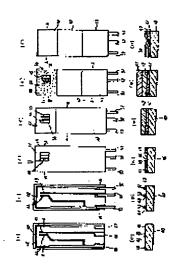
FURUSAKI KEIZO

(54) GAS DETECTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an element which maintains the initial gas detecting characteristic even at a high temp. by laminating an element layer consisting essentially of a transition metallic oxide and an element layer consisting essentially of the transition metal oxide contg. a sintering preventive agent in this order on a ceramic base plate and electrodes provided thereon. CONSTITUTION: The platinum paste of patterns 44, 45

base plate and electrodes provided thereon. CONSTITUTION: The platinum paste of patterns 44, 45 which are used as the electrodes of the gas detecting element, a heating resistor pattern 46 for a heater and electrode patterns 47W49 for connection to a power source and taking out of a detection signal is printed to a thick film on a green sheet 40 to be constituted as the ceramic base plate. Platinum lead wires 51W53 are provided to the patterns 47W49 and thereafter the green sheet 41 having an aperture 55 is laminated thereon and is thermocompression—bonded covering the surface except the patterns 44, 45. Green sheets 42 and 43 are laminated stepwise on the sheet 41 and are



thermocompression-molded thereto; at the same time, the element layer 57 consisting essentially of the transition metal oxide and the element layer 58 contg. further 1W30wt% sintering preventive agent are successively provided thereon to cover the aperture 55. The entire part is subjected to a heating treatment in the atm. and is further heated to a high temp. so as to be calcined in gaseous N2. The element which maintains the initial gas detecting characteristic without deterioration even at the high temp. is thus obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

の日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

四公開特許公報(A)

昭61 - 93944

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

每公開 昭和61年(1986)5月12日

G 01 N 27/12

6843-2'G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

60発明の名称 ガス検出素子

> 到特 图 昭59-215044

砂出 願 昭59(1984)10月13日

②発 明 者 見. 髙 松 浦 四発 明 者

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 昭 雄 耂

日本特殊陶業株式会社内

砂発 明 者 古

人

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 利 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 圭

日本特殊陶業株式会社内

①出 頤 人 日本特殊陶業株式会社

弁理士 足 立

名古局市瑞穂区高计町14番18号

発明の名称

②代 理

ガス検出案子

- 2 特許請求の範囲
 - 1 セラミック基板と、

該セラミック基板上に形成された饵板圏と、

上記セラミック碁板と上記電極層とに積層し、 遊移金属酸化物を主成分とした第1の素子層と、

該第1の素子層に積層し、1ないし30【重量 %]の焼貼防止剤を含有する選移金属酸化物を主 成分とした第2の素子層と、

を有することを特徴とするガス検出素子。

2 選移金貸股化物がTiOz、ZnO、Sn O 2 、N b 2 O 5 および C e O 2 から選ばれた、 1種又は2種以上の物質である特許請求の範囲第 1項記載のガス検出系子。

3 焼詰防止剤がCr 2 O a 、A Q 2 O a 、S i O 2 又はZr O 2 を主成分とする物質である符 許 静 求 の 範 囲 第 1 項 又 は 第 2 項 紀 収 の ガ ス 検 出 寮 子。

焼結防止削が5 {モル%}以上のY2〇ョ を含有するZrOzである特許請求の範囲第1項 ないじ第3項いずれか記載のガス検出素子。

5 セラミック基板の第1の素子層との接合面 が、凹凸状に形成された特許請求の範囲第1項な いし第4項いずれか記載のガス検出素子。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はガス成分あるいはその徹底に応じて抵 抗値の変化する週移金属酸化物を用いて周囲のガ スを検出するガス検出素子に関するものである。

. 〔従来の技術〕

従来より周囲のガスの存在、あるいはその過度。 を検出するために用いられるガス検出素子の1つ として、ガスが接触した場合にその電気抵抗が変 化するといった特性を有するTiOz、ZnO、 SnO。等の選移金國胜化物を用いたものがある。 そして近年この種のガス検出来子においては、そ の構造を簡単にして生産性を向上させるべく、絶 緑性のセラミック材からなる製板上に電板層を形

成し、その上から上述の辺 移金 回 数 化物 を 主 成 分とする 祭子 暦 を 設 ける と いった ハイブ リット 技 術を 宿用 すること が 考えられている。

またこの種のガス校出素子においては、その感「ガス性を向上するために素子圏の気孔率を 2 5 ないし 5 0 (%) に維持することが望ましく、その・為に素子圏を 9 0 0 ないし 1 2 0 0 [で] 程度の 個度で焼結することが行なわれている。

[発明が解決しようとする問題点]

ところが上記の知く作成されたガス検出条子を用いて、例えば内が関係を、焼粘機器の高温事件のガスを検出しようとする場合、ガスを検出しまうとすることとなり、素子の再換結によって気孔率が変化し、素子出行性が劣化してしまうといった問題が生ずることとなる。

またこの問題の対策の為に素子層にNa 2 O、 Cr 2 O 2、A 2 2 O 3、 Zr O 2 等を添加して 再焼結を防止するといったことも考えられている が、この場合この焼結防止剤と遷移金鳳酸化物と

としている。

.(作用)

ここで上記セラミック基板としては、通常用いられるセラミック基板でよく、例えばアルミナ、ペリリア、ムライト、ステアタイト等を主成分として焼成したセラミック基板が挙げられる。

また電極圏としては、セラミック基板1を焼成する際に充分耐え得る導電体であればよいが、適常、金または白金族の金属を主成分としたものが用いられ、特に白金は電気抵抗を有しそのまま電気回路として用いることができるので白金を用いることが好ましい。

次に上記第1の素子圏や簡2の素子圏に用いる辺移金属酸化物としては、検出するがの活動であるが、通常に用いられるものとして、TiO2、ZnO、SnO、、Nb2O5、CeO2等が挙げられ、本発明においても、これらの物質のうちので用いる1とが好ましい。そしてこの過移金品酸化物を用い

が反応して特性が変化し、例えば内部抵抗を上げ てしまうといった問題が生するのである。

[問題点を解決するための手段]

上記問題点を解決するための手段としての、本 発明の概成は、

セラミック最板と、

該セラミック基板上に形成された電板板と、 上記セラミック基板と上記電板路とに積層し、 運移金属酸化物を主成分とした第1の素子圏と、 該第1の素子圏に積層し、1ないし30[重量 %]の焼結防止剤を含有する運移金属酸化物を主

成分とした第2の素子唇と、 を有することを特徴とするガス検出素子を要旨

て乗子圏を構成すると、 を構成すると、 を構成する配。 を構成自己ではない。 のとしたとしたとしたというないに、 がならないたとした。 のというないが、ないに、 ないないが、ないに、 ないないが、ないに、 ないないが、ないに、 ないないが、ないに、 ないないが、 ないないが、 ないないが、 ないないが、 ないないが、 ないないが、 ないないが、 ないないが、 ないが、 ないがが、 ないがが、 ないがが、 ないがが、 ないがが、 ないがが、 ないがが、 ないががががががががががががががががががががががが

また上記第2の素子解に用いられる焼店防止剤としては、公知のCr2〇1、A♀2〇3、Si〇1、客を用いればよい。そして本発明では、素子の焼秸は主として高温ガスに晒される扱面部分を主体としておき、内部は比較的安定であることを見出したことにより、電板に直接扱合

される第1の茶子磨の内部抵抗が低くなるよう、 第1の素子層には焼枯防止剤を1%以下にし、酒 移金風酸化物を主成分としてその内部抵抗を低く すると共に、焼詰防止剤を添加した第2の素子層 によって素子全体の再焼桔を防ぎ、ガス検出能力 を最適に維持しようとしているのであるが、第2 の素子暦においてもその内部抵抗が大きいと、素 子全体の内部抵抗が若干大きくなり、また板械的 強度が低くなってしまうので、その内部抵抗を低 くし適当な強度が得られるようにすることが望ま しい。従って上記焼桔肪止剤の母としては、焼桔 防止効果が得られるように少なくとも第2の第子 全体の1[重量%]以上とすることが顕ましく、 その内部抵抗を抑え機械的強度を得るために30 [重量光]以下とすることが狙ましい。 更にこの 第2の素子圏の内部抵抗を展小限に抑えるために は焼結防止剤にYェ〇』を5【モル%】以上合む Z r O z を用いることが望ましく、 Y z O s を 5 [モル%] ないし13 [モル%] 程度にすればよ り効果的である。ここでY20gは200zを安

定化し、かつ電気伝導度を高くし、ひいては第2の素子層の内部抵抗を下げるために用いられるものであって、少なくとも5[モル%]以上派加しないとZrO2が安定化し難いことから、Y2Oaを用いることとしたのである。

更に上記のようにセラミック基板上に素子層を

税 欄 した 場合、 素子 樹の 保 茂 の た め に 従来 よ り ス ピ ネ ル 溶 射 等 に よって 素 子 歴 外 都 に 絶 縁 コ ー ト を 値 す と いっ た こ と が 考 え ら れ て い る が 、 本 発 明 に お い て も こ の よ う な 絶 縁 コ ー ト も 施 し て も よ い。 【 実 族 例 】

第1 図は酸素センサの部分 断面図である。図において 1 0 はその先端部 1 1 に酸素濃度を検出するための素子圏が形成されたガス検出素子、1 2 はガス検出素子 1 0 を把持すると共に本センサを燃焼器 に取り付けるための 筒状に形成された主体 金具、13 は主体金具 1 2 の 燃焼機器 倒先端部12 a に取り付けられ、ガス検出素子 1 0 を保護

するためのプロテクタ、14は主体金具12と共にガス検出素子10を把持するための内筋であり、ガス検出素子10はスペーサ15、充填粉末16及びガラスシール17を介して主体金具12及び内断14にて把持されている。また主体金具12の外周には燃焼機器取付用のねじ部12b が剝設されており、燃焼機器里面当接部分には排気が漏れないようガスケット18が設けられている。

ここで充填物末16は情石及びガラスの1:1の混合粉末からなり、ガス検出素子10を内筒14内に固定するためのもの、ガラスシール17は低融点ガラスからなり、検出ガスの漏れを防止すると共にガス検出素子10の場子を保護するためのものである。

19は内筒14を置うように主体金具12に取り付けられる外筒、20はシリコンゴムからなるシール材であって、リード線21ないし23と、第2図に示すガラスシール17より突出されたガス検出紫子10からの端子31ないし33との接続部を絶縁保護するためのものである。またこの

リードね 2 1 ないし 2 3 と端子 3 1 ないし 3 3 との接続は、第 3 図に示す如く、予め外に 1 9 内にシール材 2 0 及びリード線 2 1 ないし 2 3 を納めると共に、各リード線 2 1 ないし 2 3 の先端に加-縮金貝 2 4 ないし 2 6 を接続し、その扱加師 接続しないし 2 6 を端子 3 1 ないし 3 3 と加精接続しなることによって行なわれる。

ここで上記第4回ないし第9回の各図において、 40ないし43は平均粒径1.5 [μ m] のA♀

4 9 の名パターンを白金ペーストで厚膜印刷することにより開始し、次いで第 5 図に示す如く、電極パターン 4 7 ないし 4 9 上に直径 0 . 2 [næ]の白金リード線 5 1 ないし 5 3 が夫々配設する。

次に第6図から明らかな如く、グリーンシート41には電極パターン44及び45が露出するよう打ち抜きによって同口55を形成し、電板パターン44及び45の先端部を除く全てのパターンを限うべく、グリーンシート40上にグリーンシート41を租度無圧着する。

そして第7回に示す如く、上配作成された積を 体のグリーンシート41上にグリーンの を積が出土にグリーンの を積が出土にグリーンの を積が出土にグリーンの を積が出土にグリーンの を積がまた対し、上記をグリーンの のののが未に対し、 ののののでは、 のののでは、 のののでは、 のののでは、 ののでは、 ののでは 2 O 2 9 2 [重量%]、Si O 2 4 [重量%]、 C a O 2 [重量%] 及びM g O 2 [重量%] から なる混合粉末100[餌量部]に対してプチラー ル樹脂12【重量部】及びジプチルフタレート (DBP) 6 [與量部] を添加し、有機溶剤中で 混合してスラリーとし、ドクタープレートを用い て形成されたグリーンシートであり、グリーンシ ート'4 O は厚さ1 [A M] '、 グリーンシート41は 厚さ 0 、 2 [💵] 、 グリーンシート 4 2 及び 4 3 は厚さ ()、 8 (an) に予め作成されたものである。 また 4 4 ないし 4 9 はPtに対し7[胆酘%]の・ AllOsを添加した白金ペーストで厚設印刷し たパターンであって44及び45は素子層の電板 となる前記載極層に相当する電極パターン、46 は素子層を加熱するためのヒータとなる発熱抵抗 休パターン、47ないし49は発熱抵抗体パター ン 4 6 や素子層に電源を印加あるいは検出信号を 抽出するための電板パターンである。

本ガス検出素子10の製造は、第4図に示す如く、まずグリーンシート40上に上記44ないし

布し、50[で]、8[kg/cml]の力で押え、後に素子層が設けられるグリーンシート部分を凹凸状に形成する。

このようにして、白金リードね51ないし53の一部が突出され、電極パターン44及び45が露出された階段状の積層板が作成されると、今度はこの積層板を1500[で]の大気中に2時間放置することによって、セラミック技板を焼成する

次に今度は上記の如く作成された常価のですするセラミック基板上に第9図に示す如く第1の素子暦58を積配することによってガス検出素子10が完成できるのであるが、本実施例においては後述の実験の為に組成又は量の異なる境時防止剤を添加した第1の素子暦58を積層し、複数のガス検出素子10を作成するものとして説明する。

この 2 種の素子暦 5 7 及び 5 8 のセラミック 数板への 機関手順としては、平均粒低 1 . 2 [μπ]の Ti Ο z 粉末に対して 後述の表に示す如き所定

特開昭61-93944(5)

量の焼桔防止剤を承加すると共に、触媒として白 金ブラックをTiO2に対して10[モル%] 重 セルロースを添加し、更に溶剤としてプチルカル ゙゚゚゚゚ヒトール (2-(2-プトキシエトキシ)エタノ ールの商品名)中で混合し、300ポイズに粘度 - 調整して得られたTiOzペーストを、所定量、 即ち後述の表に示す厚みとなるよう関ロ55及び グリーンシート41上に捨下し、100 [C]で 15分間乾燥することによって第1の素子暦57 を積盛し、更にその上から上記同様の方法を用い て第2の素子層58を検閲する。そしてこのよう に第1の素子酉57及び第2の素子殴58が積層 されたセラミック基板を、大気中で800〔℃〕 まで加熱した後、1200〔℃〕のNzガス中で 2時間放置して焼き付け、その後炉冷してガス検 出素子10を得る。

次にこのようにして作成されたガス検出素子 1 0 の外部に突出された白金リード線 5 1 ないし 5 3 と端子 3 1 ないし 3 3 との接続は、第 1 0 因に

[實験例

次に、上記の如く作成され、組成の異なる繁子 履が積履された様々のガス検出素子10を備えた 複数の酸素センサを用いて、夫々のガス検出案子 の内部抵抗及びその応答性を測定した。尚応答性 の測定としてはプロパンガスパーナの排気系に上 記各級素センサを取り付け、空気過剰率を〇.9

战素	第1の素子層			第2の素子履			初期		耐久度	
センサ	规粘防止削	悉加量	厚み	烧店防止剂	练加用	厚み	内部抵抗	厄答时間	内部低氘	吃谷時間
No	の経期	(直翻%)	[µs]	.の種類	[重量%]	[µ a]	[KΩ]	(nsec)	[K□]	[msec]
1	なし	0	200	なし			- 1.5	40	1. 5	120
2	A & 2 O 3	5	200	なし			2. 1	48	9. 5	35
3	ZrOz	5	200	なし			2.8	35	10. 1	3 2
4	なし	0	100	AlzOs	- 5	100	1.8	6 2	3, 2	47
5	ئ	. 0	100	·Zr O 2	5	100	2.0	50	4.8	4 5
6	なし	0	100	Zr O 1 / 8 E N Y2 O 1	5	100	1. 6	5 2	1.8	50
7	なし	0	100	Zr O1/ 8 ENYO1	, 1	100	1.5	63	1. 5	85.
8	なし	0	100	Zr O1/ 8モルY:01	15	100	2.5	60	2. 9	55
9	なし	0	100	Zr O1/ 8 = NY.01		100	3.5	4 5	4.7	53
10	なし	. 0	50	Zr O ₂ / B ENY,O ₃		100	2. 2	35	2. 8	4 2
11	. · & L	0	100	Zr O ₃ / 8 € NY,O ₃	5	50	1.8	38	2.5	6.5
1 2	なし	0	100	Zr Oz/ BENYO,	0.5	100	1.5	4.8	1. 7	110
13	なし	0	100	2r O 1/ 8モルYiOi	35	100	4.2	39	4.8	4 2
14	Zr O1/ 8モルY2O5	0. 2	100	Zr Oz/ 8 ENY,Os	5	100	1.6	53	1. 7	7 2

表において添加量 [重量%] とは、前述した知く、各界子間の主成分となる Ti O 2 に対する割合を表わし、また第 2 の茶子間における焼結防止剤の種類の項の Zr O 2 / 8 モルソ 2 O 3 とは、焼結防止剤に8 [モル%]の Y 2 O 3 を含有する Zr O 2 を用いたことを表わしている。

一方No.4ないしNo.1 ■の酸素センサは、第 2の素子層にのみ焼結防止剤を添加したものを示 しているがこの場合N٥.12及びN٥.13のセン サを除く全てのセンサが使用できることがわかっ た。 即 ち N e . 1 2 の 散 素 セ ン サ は 焼 結 防 止 剤 が 🖸 5 [モル%]と非常に少なく、素子層の再焼結に より応答時間が長くなってしまうことから、少な くともNo. 7の酸素センサのように焼結防止剤を 1 [重量%]以上とする必要があり、No.13の 酸素センサは内部抵抗が初期から高いうえ、第2 の素子園の焼桔が不充分であり、少しの衝撃で剝 難し易い傾向があった。そしてN٥.7の酸素セン サにては応答時間は少し悪いものの内部抵抗は全 く変化していないことから、内部抵抗を上昇しな いためには、第2の兼子圏にづいても焼桔防止剤 が少ない方がよいことがわかった。また、No 14の設策センサには第1の素子層にも0.2 [重量%] の焼桔防止剤が添加されているが、こ の精巣その添加量が1[重量%]以下と少なけれ は第1の素子暦に焼結防止剤を販加してもよいこ

次にN٥.4ないしN٥.6の胶素センサは、夫々

- [発明の効果]

40、41…グリーンシート

4 4 、 4 5 … 電極パターン

5 6 … セラミック粒子

5 7 … 第 1 の 聚 子 脳

58…第2の紫子鷹

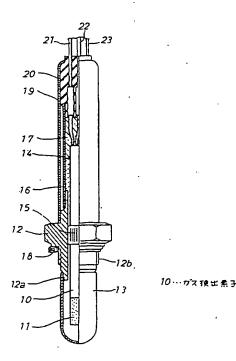
代更人 弁理士 足立 勉

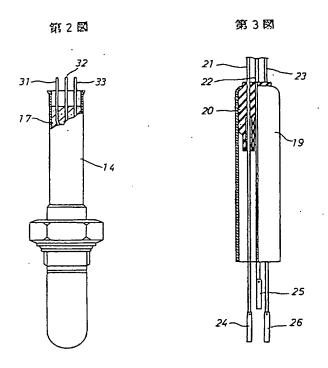
よれば、 素子簡の 再焼枯による 段出特性の 劣化を、 内部抵抗を上昇する ことなく 防止することができ、 良好な、 しかも安定な 検出特性を 有するガス 検出 素子を提供することができるのである。

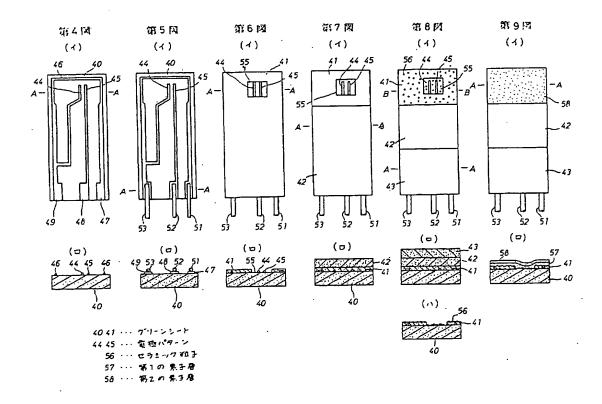
4 図面の簡単な説明

10…ガス検出業子

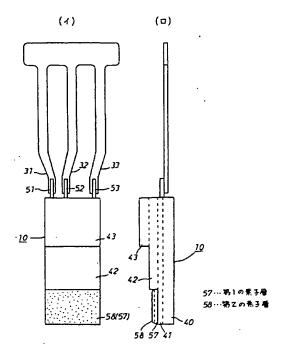
第1図







31 10 13



BEST AVAILABLE COPY

千成 3, **9**, 2 9 発行

手統補正書

平成3年 1月/9日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示 昭和59年 特許願 第215044号 A.

2. 発明の名称 ガス検出崇子

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 名称 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 (454)日本特殊陶業株式会社

代表者 鈴木亭一

4. 代理人

住所

名古屋市中区錦二丁目9番27号

名古屋繊維ビル

氏名

(8250) 弁理士 足立 勉 福祉

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



方式 里

7. 補正の内容

昭和 59 年特許願第

Int. Cl. 1

GOIN 27/12

61-93944 号, 昭和 61 年 発行 公開特許公報 61-940

たので下記のとおり掲載する。

[1] 明細審の第3頁第19行から第20行にかけて、「考えられているが、」とあるのを、「考えられている。例えば特開昭55-57143号があるが、」と補正します。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

いては特許法第17条の2の規定による補正があっ

識別記号

215044

平 3. 5.29発行

号(特開昭

5月12日号掲載)につ

6 (1)

庁内整理番号

9014-2G

[2]明細書の第5頁第15行に「特質」とあるのを、「材質」と補正します。

[3]明細書の第6頁第9行に「触媒同士の導」とあるのを、「触媒同士の接触導」と補正します。 [4]明細書の第17頁第13行に「示す。」とあるのを、「示す。ここで、要中No1, 2, 3。 12及び13は本発明の範囲外のものである。」 と補正します。